

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10150033  
PUBLICATION DATE : 02-06-98

APPLICATION DATE : 19-11-96  
APPLICATION NUMBER : 08307943

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : AOI NOBUO;

INT.CL. : H01L 21/312 C08G 77/04 H01B 3/46 H01L 21/768

TITLE : MATERIAL FOR FORMING INTERLAYER INSULATION FILM AND INTERLAYER INSULATION FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To lower dielectric constant without lowering glass transition temperature of an interlayer insulation film.

SOLUTION: A material for forming an interlayer insulation film is a solution containing a copolymer of 1,4-bis(hydroxydimethylsiliil) benzene and phenyltrimethoxysilane. An inorganic/organic hybrid SOG solution is compounded through dehydrated condensation of a copolymer of 1,4-bis(hydroxydimethylsiliil) benzene and phenyltrimethoxysilane in a mixed solvent of tetrahydrofuran and water under the existence of hydrochloric acid. After obtaining an inorganic/organic hybrid SOG film spin coating the inorganic/organic hybrid SOG solution on a semiconductor substrate, the interlayer insulation film is obtained providing heat treatment on the SOG film with hotplate.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-150033

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	
H 0 1 B 3/46		H 0 1 B 3/46	C
H 0 1 L 21/768		H 0 1 L 21/90	S

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-307943	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成8年(1996)11月19日	(72) 発明者	育井 信雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 前田 弘 (外2名)

(54) 【発明の名称】 層間絶縁膜形成用材料及び層間絶縁膜

(57) 【要約】

【課題】 層間絶縁膜のガラス転移点温度を低下させることなく比誘電率を低減する。

【解決手段】 層間絶縁膜形成用材料は、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を含む溶液である。1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。無機有機ハイブリッドSOG溶液を半導体基板上に回転塗布して無機有機ハイブリッドSOG膜を得た後、該SOG膜に対してホットプレートによる熱処理を施して層間絶縁膜を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料。

【請求項2】 1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料。

【請求項3】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜材料。

【請求項4】 前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の層間絶縁膜形成用材料。

【請求項5】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料。

【請求項6】 1、4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料。

【請求項7】 前記溶液はシリル化剤を含んでいることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の層間絶縁膜形成用材料。

【請求項8】 シロキサン変成ポリイミドとシリル化剤との混合溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料。

【請求項9】 前記シリル化剤は、トリフェニルシラノール、トリフェニルメトキシシラン、ジフェニルシランジオール又はジフェニルジメトキシシランであることを特徴とする請求項8に記載の層間絶縁膜形成用材料。

【請求項10】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項11】 1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項12】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項13】 前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランであることを特徴とする請求項

10～12のいずれか1項に記載の層間絶縁膜。

【請求項14】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体の縮合体よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項15】 1、4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体の縮合体よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項16】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項17】 1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項18】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項19】 前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランであることを特徴とする請求項16～18のいずれか1項に記載の層間絶縁膜。

【請求項20】 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体の縮合体の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項21】 1、4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体の縮合体の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項22】 シロキサン変成ポリイミドの多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の層間絶縁膜形成用材料及び層間絶縁膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の層間絶縁膜には、半導体プロセスに耐えるガラス転移点温度と配線容量を低減する低い比誘電率とが求められる。

【0003】ガラス転移点温度が400℃よりも低い場合には、半導体プロセスにおいて400℃程度の熱処理を行なうと、層間絶縁膜が軟化して配線構造が流動化するため、配線の断線やショートという致命的な故障を引き起こすことになる。従って、層間絶縁膜を構成する材料としては、400℃以上のガラス転移点温度を有することが必要である。

【0004】また、半導体基板の上に形成されるLSI

の微細化の進展により、金属配線同士の間の寄生容量である配線容量の増加が顕著となっており、これに伴って配線遅延によるLSIの性能の劣化が重大な問題となっている。配線容量は、同一の配線層に形成された金属配線同士の間のスペースの大きさと、上下の金属配線層同士の間に存在する層間絶縁膜の比誘電率とによって決定されるが、層間絶縁膜の比誘電率の影響が特に大きい。従って、配線容量の低減のためには、層間絶縁膜の比誘電率を低減することが重要である。

【0005】ところで、半導体プロセスに耐える高いガラス転移点温度を有する層間絶縁膜としては、【化1】に示すような酸化シリコンにフッ素が添加されてなるフッ素添加シリコン酸化膜よりなり、600℃以上のガラス転移点温度を有するフッ素添加CVD膜、【化2】に示すような有機基とシリコンとの結合を有するシロキサンポリマーよりなり、600℃以上のガラス転移点温度

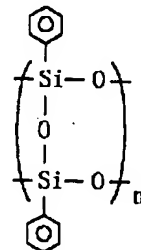
を有する有機SOG膜、及び【化3】に示すようなシロキサン変成ポリイミドよりなり、450℃以上のガラス転移点温度を有する有機高分子膜が提案されている。

【0006】

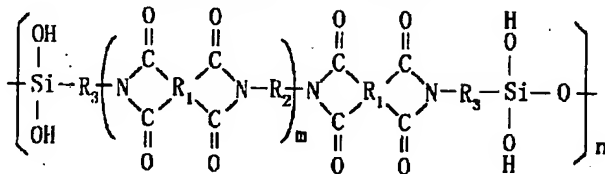
【化1】



【化2】



【化3】



但し R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は芳香族化合物

m, n 正の整数

【0007】

【発明が解決しようとする課題】フッ素添加CVD酸化膜は、酸化膜を構成するシリコン原子に分極率の小さいフッ素原子を結合させることによって低誘電率化を図っているが、フッ素の添加量の増加に伴って吸湿性が増すので、比誘電率としては3.5程度が限度である。すなわち、比誘電率が3.5以下となる程度にまでフッ素を添加すると、層間絶縁膜が大気中の水分を吸収し易くなって、遊離フッ素が発生したり、比誘電率が上昇したりするという問題がある。

【0008】また、シロキサンポリマーよりなる有機SOG膜は、シロキサン結合(Si-O-Si結合)を有するのでガラス転移点温度が高いと共に、シロキサン結合の一部がシリコンと有機分子との結合に置換されているので無機SOGと比べると比誘電率は低い、比誘電率としては2.8程度が限度である。

【0009】さらに、シロキサン変成ポリイミドよりなる有機高分子は、ポリイミドとシロキサンとの共重合体であって、直鎖状のポリイミド分子鎖同士がシロキサン結合によって架橋されているため、一般的にガラス転移点温度が低い有機高分子の中では450℃程度と比較的高いガラス転移点温度を有している。ところが、ポリイミドは分極率の大きい複素環化合物の高分子であるため、比誘電率は3.2程度である。

【0010】前記に鑑み、本発明は、層間絶縁膜のガラス転移点温度を低下させることなく比誘電率を低減する

ことを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本件の第1の発明は、ガラス転移点温度の高い有機SOGにおけるシロキサン骨格の一部を炭素-炭素結合を有する有機部で置き換えると、ガラス転移点温度の低下を招くことなく比誘電率が低減することを見出し、該知見に基づいてなされたものであって、シロキサン結合に炭素-炭素結合を持つ有機部が3次元的に重合されてなる無機有機ハイブリッドSOGを層間絶縁膜形成用材料として提供するものである。

【0012】また、本件の第2の発明は、前記の無機有機ハイブリッドSOGを該無機有機ハイブリッドSOGにおける残留シラノール基をシリル化し、シリル化シラノール基のシリル基を熱分解させることにより、無機有機ハイブリッドSOGの多孔質体を得るものである。

【0013】さらに、本件の第3の発明は、シロキサン変成ポリイミドの残留シラノールの一部をシリル化剤によりシリル化し、シリル化シロキサン変成ポリイミドを熱処理してシリル基を熱分解することにより、シロキサン変成ポリイミドの多孔質体を得るものである。

【0014】請求項1の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料である。

【0015】請求項2の発明は、本件の第1の発明を具

体化するものであって、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料である。

【0016】請求項3の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜材料である。

【0017】請求項4の発明は、請求項1～3の構成に、前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランである構成を付加するものである。

【0018】請求項5の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料である。

【0019】請求項6の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、1、4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料である。

【0020】請求項1～6の構成により、層間絶縁膜形成用材料には、炭素-炭素結合を有する有機部が導入されているので、層間絶縁膜の比誘電率が低下すると共に、シロキサン結合が存在しているのでガラス転移点温度が高いままである。

【0021】請求項7の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、請求項1～6の構成に、前記溶液はシリル化剤を含んでいる構成を付加するものである。

【0022】請求項7の構成により、無機有機ハイブリッドSOGにおける残留シラノール基がシリル化剤によってシリル化されてシリル化シラノール基が生成され、生成されたシリル化シラノール基に対して熱処理を行なうと、シリル化シラノール基を構成するシリル基が熱分解するので、無機有機ハイブリッドSOGに孔が形成されて多孔質体が形成される。すなわち、従来の有機SOGにおいては残留シラノール基が少ないために多孔質化が困難であったが、請求項7においては、無機有機ハイブリッドSOGに残留シラノール基が多く存在するため、無機有機ハイブリッドSOGのシリル化が可能になるので、無機有機ハイブリッドSOGの多孔質体を得ることができる。

【0023】請求項8の発明は、本件の第3の発明を具体化するものであって、シロキサン変成ポリイミドとシリル化剤との混合溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料である。

【0024】請求項8の構成により、シロキサン変成ポリイミドの残留シラノールの一部がシリル化剤によりシリル化してシリル化シロキサン変成ポリイミドが得られ、該シリル化シロキサン変成ポリイミドを熱処理してシリル基を熱分解すると、シロキサン変成ポリイミドに孔が形成されて、シロキサン変成ポリイミド膜が多孔質化する。

【0025】請求項9の発明は、請求項8の構成に、前記シリル化剤は、トリフェニルシラノール、トリフェニルメトキシシラン、ジフェニルシランジオール又はジフェニルジメトキシシランである構成を付加するものである。

【0026】請求項10の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体により構成するものである。

【0027】請求項11の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体により構成するものである。

【0028】請求項12の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体により構成するものである。

【0029】請求項13の発明は、請求項10～12の構成に、前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランである構成を付加するものである。

【0030】請求項14の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体の縮合体により構成するものである。

【0031】請求項15の発明は、本件の第1の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体の縮合体により構成するものである。

【0032】請求項10～15の構成により、層間絶縁膜に炭素-炭素結合を持つ有機部が導入されているので、該層間絶縁膜の比誘電率が低下すると共に、層間絶縁膜にシロキサン結合が存在しているので該層間絶縁膜のガラス転移点温度は高い。

【0033】請求項16の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体の多孔質膜により構成するも

のである。

【0034】請求項17の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体の多孔質膜により構成するものである。

【0035】請求項18の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体の縮合体の多孔質膜により構成するものである。

【0036】請求項19の発明は、請求項16～18の構成に、前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランである構成を付加するものである。

【0037】請求項20の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体の縮合体の多孔質膜により構成するものである。

【0038】請求項21の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体の縮合体の多孔質膜により構成するものである。

【0039】請求項16～21の構成により、無機有機ハイブリッドSOGにおける残留シラノール基がシリル化されてなるシリル化シラノール基を構成するシリル基が熱分解して、無機有機ハイブリッドSOGが多孔質化している。

【0040】請求項22の発明は、本件の第3の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、シロキサン変成ポリイミドの多孔質膜により構成するものである。

【0041】請求項22の構成により、シロキサン変成ポリイミドよりなる有機高分子は、直鎖状のポリイミド分子鎖同士がシロキサン結合によって架橋されているため、比較的高いガラス転移点温度を有していると共に、残留シラノール基の一部がシリル基に置き換えられてなるシリル化シラノール基のシリル基が熱分解するため、シロキサン変成ポリイミドが多孔質化している。

【0042】

【発明の実施の形態】

(第1の実施形態) 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとしてのフェニルトリメトキシシランとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成す

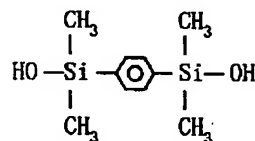
る。以下、具体的に説明する。

【0043】まず、フェニルトリメトキシシラン500mgを5mlのテトラヒドロフランと水との混合溶液(5:1 v/v)中に溶解した後、10規定の塩酸10μlを添加して10分間攪拌することにより、フェニルトリメトキシシランを加水分解してして第1の溶液を得た。

【0044】また、[化4]に示す1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン1gをテトラヒドロフラン5mlに溶解して第2の溶液を得た。

【0045】

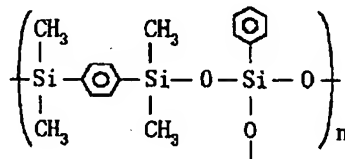
【化4】



【0046】次に、室温で第1の溶液に第2の溶液を攪拌しながら滴下して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で1時間攪拌しながら1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとを反応させて、[化5]に示すような、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を含む反応溶液を得た。

【0047】

【化5】



【0048】次に、[化5]に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2-エトキシエチルアセテートを用いて希釈して10～20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

【0049】次に、10～20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2μmフィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000 r. p. m. で20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

【0050】次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160℃の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0051】得られた層間絶縁膜の屈折率は1.55であり、分光エリブソ測定法により測定した膜厚は320nmであった。また、CV測定法により測定した容量値

及び分光エリブソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【0052】尚、アルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシランに代えて、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランを用いることができる。

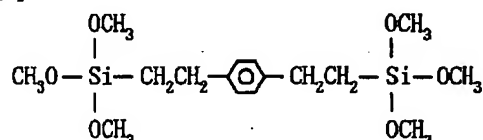
【0053】(第2の実施形態) 1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとしてのフェニルトリメトキシシランとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。以下、具体的に説明する。

【0054】まず、フェニルトリメトキシシラン500mgを5mlのテトラヒドロフランと水との混合溶液(5:1v/v)中に溶解した後、10規定の塩酸10μlを添加して10分間攪拌することにより、フェニルトリメトキシシランを加水分解してして第1の溶液を得た。

【0055】また、[化6]に示す1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1gを5mlのテトラヒドロフランと水との混合溶液(5:1v/v)中に溶解した後、10規定の塩酸10μlを添加して10分間攪拌することにより第2の溶液を得た。

【0056】

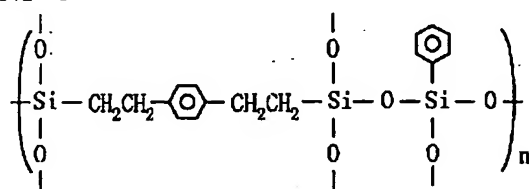
【化6】



【0057】次に、室温で第1の溶液と第2の溶液とを混合して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で1時間放置して、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとを反応させて、[化7]に示すような、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を含む反応溶液を得た。

【0058】

【化7】



【0059】次に、[化7]に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2-

エトキシエチルアセテートを用いて希釈して10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

【0060】次に、10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2μmフィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000r.p.m.で20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

【0061】次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160℃の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0062】得られた層間絶縁膜の屈折率は1.56であり、分光エリブソ測定法により測定した膜厚は330nmであった。また、CV測定法により測定した容量値及び分光エリブソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【0063】尚、アルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシランに代えて、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランを用いることができる。

【0064】(第3の実施形態) 1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。以下、具体的に説明する。

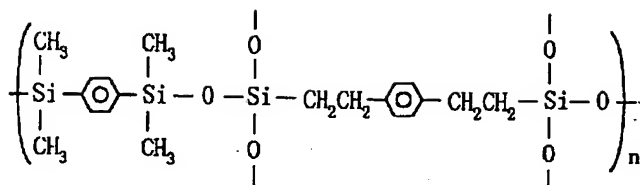
【0065】まず、[化6]に示す1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1gをテトラヒドロフランと水との混合溶媒(5:1v/v)に溶解した後、10規定の塩酸10μlを添加して10分間攪拌することにより第1の溶液を得た。

【0066】また、[化4]に示す1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン1gをテトラヒドロフラ5mlに溶解して第2の溶液を得た。

【0067】次に、室温で第1の溶液に第2の溶液を攪拌しながら滴下して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で1時間攪拌しながら1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとを反応させて、[化8]に示すような、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体を含む反応溶液を得た。

【0068】

【化8】



【0069】次に、[化8]に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2-エトキシエチルアセテートを用いて希釈して10～20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

【0070】次に、10～20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2μmフィルターを用いてろ過した後、ろ過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000r.p.m.で20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

【0071】次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160℃の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0072】得られた層間絶縁膜の屈折率は1.56であり、分光エリブソ測定法により測定した膜厚は320nmであった。また、CV測定法により測定した容量値及び分光エリブソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【0073】(第4の実施形態) 1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1,4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとしてのフェニルトリメトキシシランとの共重合体を、テト

ラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。

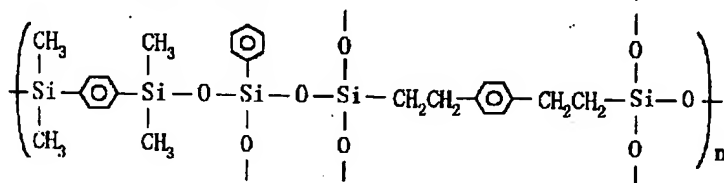
【0074】まず、[化6]に示す1,4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1gとフェニルトリメトキシシラン500mgとをテトラヒドロフランと水との混合溶媒(5:1v/v)に溶解した後、10規定の塩酸20μlを添加して10分間攪拌することにより第1の溶液を得た。

【0075】また、[化4]に示す1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン1gをテトラヒドロフラ5mlに溶解して第2の溶液を得た。

【0076】次に、室温で第1の溶液に第2の溶液を攪拌しながら滴下して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で1時間攪拌しながら1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1,4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとを反応させて、[化9]に示すような、1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1,4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を含む反応溶液を得た。

【0077】

【化9】



【0078】次に、[化9]に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2-エトキシエチルアセテートを用いて希釈して10～20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

【0079】次に、10～20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2μmフィルターを用いてろ過した後、ろ過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000r.p.m.で20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

【0080】次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160℃の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルに

より確認した。

【0081】得られた層間絶縁膜の比誘電率をCV測定法により測定した容量値及び分光エリブソ測定法により測定された膜厚から求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【0082】尚、アルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシランに代えて、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランを用いることができる。

【0083】(第5の実施形態) 1,4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンの共重合体を、テトラヒ

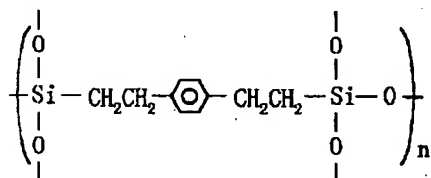


ドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。以下、具体的に説明する。

【0084】まず、【化6】に示す1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1gをテトラヒドロフランと水との混合溶媒(5:1v/v)に溶解した後、10規定の塩酸10μl塩酸を添加した後、室温で1時間攪拌しながら1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンを反応させて、【化10】に示すような、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体を含む反応溶液を得た。

【0085】

【化10】



【0086】次に、【化10】に示す重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2-エトキシエチルアセテートを用いて希釈して10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

【0087】次に、10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2μmフィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000r.p.m.で20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

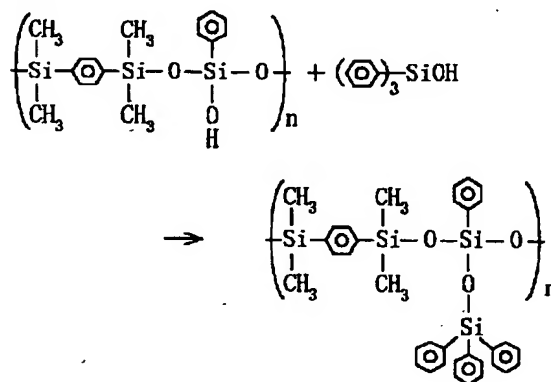
【0088】次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160℃の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0089】得られた層間絶縁膜の比誘電率をCV測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定された膜厚から求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【0090】(第6の実施形態)第1~第5の実施形態において得られた10重量%の各無機有機ハイブリッドSOG溶液にそれぞれトリフェニルシラノール50mgを添加して1時間放置して5種類のシラノール添加無機有機ハイブリッドSOGを得た。【化11】は第1の実施形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、【化12】は第2の実施形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、【化13】は第3の実施形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、【化14】は第4の実施形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、【化15】は第5の実施形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示している。

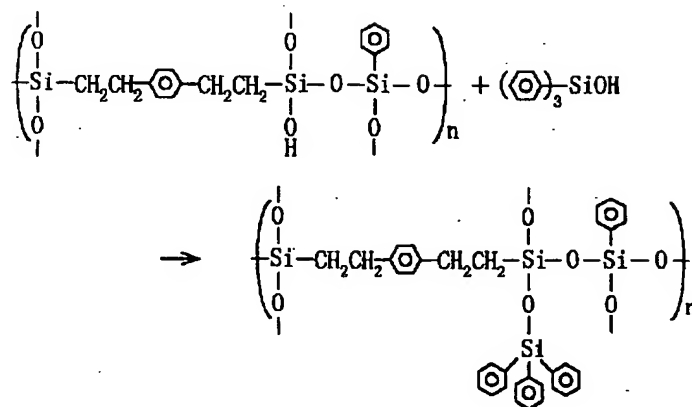
【0091】

【化11】



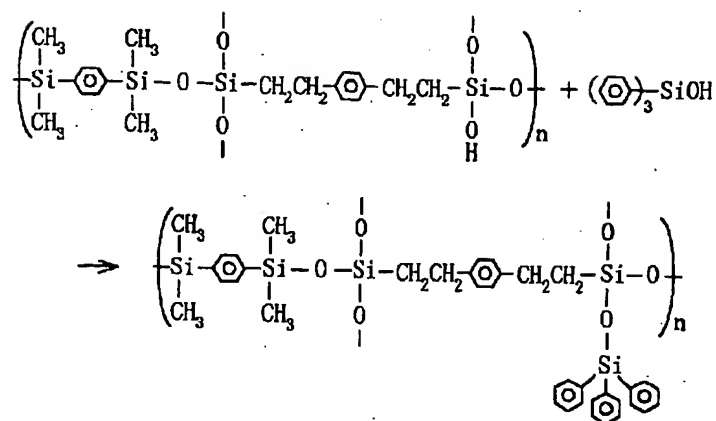
【0092】

【化12】



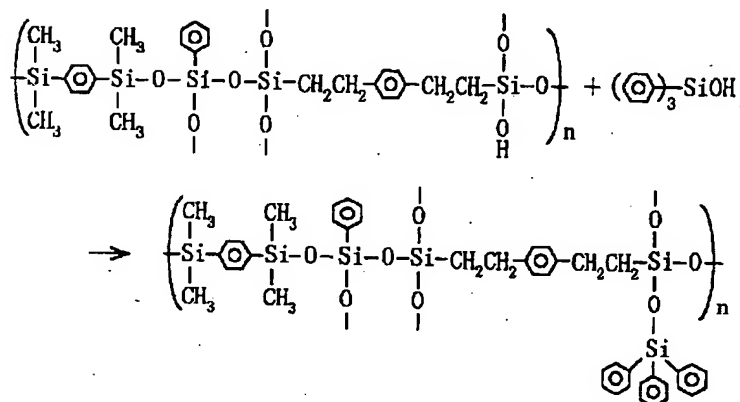
【0093】

【化13】



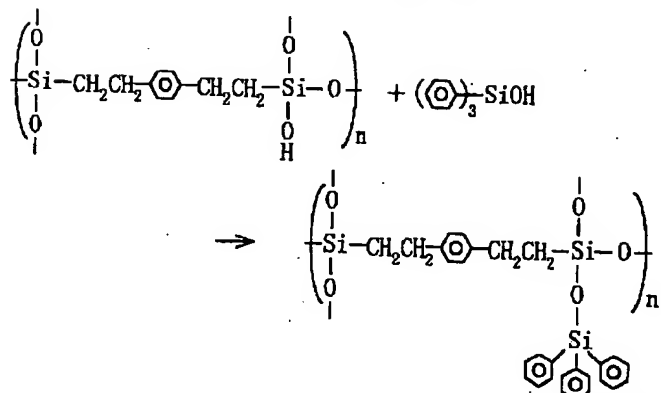
【0094】

【化14】



【0095】

【化15】



【0096】次に、【化11】～【化15】に示す各シラノール添加無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000 r. p. m. で20秒間回転塗布して、5種類の無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

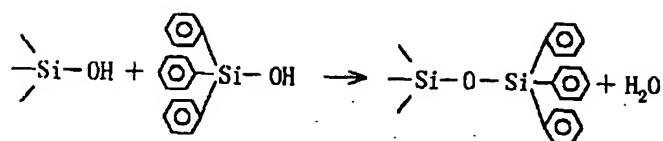
【0097】次に、5種類の無機有機ハイブリッドSOG膜に対して、それぞれ160℃の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって多孔質体よりなる5種類の層間絶縁膜を得た。

【0098】各無機有機ハイブリッドSOG膜に対して

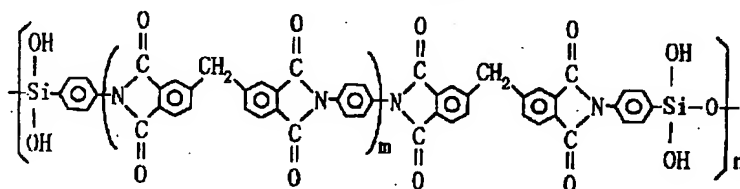
熱処理を施すと多孔質体が得られるメカニズムは次の通りである。すなわち、【化16】に示すようなシリル化反応により、残留シラノール基(Si-OH)がシリル化されてシリル化シラノール基とH<sub>2</sub>Oとが生成され、熱処理により、シリル化シラノール基を構成するシリル基が熱分解して、図1に示すように、無機有機ハイブリッドSOGに孔が形成され、その結果、図2に示すような多孔質体が形成されるのである。

【0099】

【化16】



【0100】前記の方法により得られた5種類の層間絶縁膜の屈折率はそれぞれ1.4程度であって、第1～第5の実施形態により得られた層間絶縁膜に比べて密度が低下しており、各層間絶縁膜が多孔質体よりなることが確認された。また、各層間絶縁膜の比誘電率をCV測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定された膜厚から求めたところ、比誘電率はそれぞれ1.9であった。



但し  $m, n$  は正の整数

【0103】次に、シリル化シロキサン変成ポリイミドの溶液をシリコン基板上に3000 r. p. m. で20秒間回転塗布してシリル化シロキサン変成ポリイミド膜を得た。そして、赤外吸収スペクトルの測定によってシロキサン変成ポリイミドのシリル化を確認した。

【0104】次に、シリル化シロキサン変成ポリイミド膜に対して160℃の温度下において3分間のホットプレートによる熱処理を施してトリフェニルシリル基を熱分解することにより、図2に示すようなシロキサン変成ポリイミドの多孔質体を得た。そして、シリル基の熱分解は赤外吸収スペクトルの測定により確認した。

【0105】次に、シロキサン変成ポリイミドの多孔質体に対して窒素雰囲気中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。

【0106】得られた層間絶縁膜の屈折率は1.4であり、分光エリプソ測定法により測定した膜厚は320 nmであった。また、CV測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は1.8であった。

【0107】

【発明の効果】請求項1～6の発明に係る層間絶縁膜形成用材料によると、炭素-炭素結合を有する有機部が導入されているので、層間絶縁膜の比誘電率が低下すると共に、シロキサン結合が存在しているのでガラス転移点温度が高いままである。従って、請求項1～6の発明によると、熱的安定性を維持したまま、比誘電率が低い層間絶縁膜を実現できる。

【0108】請求項7の発明に係る層間絶縁膜形成用材料によると、請求項1～6の層間絶縁膜形成用材料の溶

【0101】(第7の実施形態) 10重量%の高分子を含有するシロキサン変成ポリイミドの溶液5 ml にトリフェニルシラノール50 mg を添加した後、室温で1時間攪拌しながらシロキサン変成ポリイミドにシリル化反応をさせて、[化17]に示すようなシリル化シロキサン変成ポリイミドの溶液を得た。

【0102】

【化17】

液がシリル化剤を含んでいるため、無機有機ハイブリッドSOGの残留シラノール基がシリル化剤によってシリル化されてシリル化シラノールが生成され、熱処理により、シリル化シラノールを構成するシリル基が熱分解するので、無機有機ハイブリッドSOGに孔が形成されて多孔質体よりなる層間絶縁膜が形成される。従って、請求項7の発明によると、熱的安定性を維持したまま、比誘電率が一層低い層間絶縁膜を実現できる。

【0109】請求項8又は9の発明に係る層間絶縁膜形成用材料によると、シロキサン変成ポリイミドの残留シラノールの一部がシリル化してシリル化シロキサン変成ポリイミドが得られ、該シリル化シロキサン変成ポリイミドを熱処理してシリル基を熱分解すると、シロキサン変成ポリイミドが多孔質化するので、シロキサン変成ポリイミドの多孔質体よりなる層間絶縁膜が得られる。従って、請求項8又は9の発明によると、熱的安定性を維持したまま、比誘電率が有機高分子よりも層間絶縁膜を実現できる。

【0110】請求項10～15の発明に係る層間絶縁膜によると、炭素-炭素結合を持つ有機部を有しているため比誘電率が比誘電率が低いと共に、シロキサン結合が存在しているためガラス転移点温度が高い。従って、請求項10～15の発明によると、熱的安定性を有し且つ比誘電率の低い層間絶縁膜が得られるので、LSIの高速化及び低消費電力化によるLSIの高性能化を実現できる。

【0111】請求項16～21の発明に係る層間絶縁膜によると、無機有機ハイブリッドSOGの残留シラノール基がシリル化されてなるシリル化シラノール基を構成

するシリル基が熱分解して、無機有機ハイブリッドSOGが多孔質化しているの、比誘電率が一層低くなる。従って、請求項16～21の発明によると、LSIの一層の高速化及び低消費電力化によるLSIの一層の高性能化を実現することができる。

【0112】請求項22の発明に係る層間絶縁膜によると、シロキサン変成ポリイミドよりなる有機高分子が比較的高いガラス転移点温度を有していると共に、残留シラノール基の一部がシリル基に置き換えられてなるシリル化シラノール基のシリル基が熱分解してシロキサン変

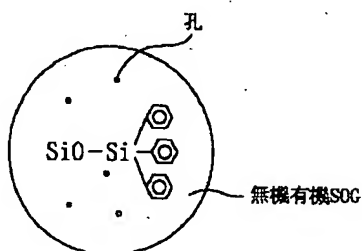
成ポリイミドが多孔質化しているの、比誘電率が低い。従って、請求項22の発明によると、LSIの高速化及び低消費電力化によるLSIの高性能化を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第6の実施形態において、無機有機ハイブリッドSOGに孔が形成されて多孔質化するメカニズムを示す模式図である。

【図2】本発明の第6及び第7の実施形態に係る多孔質体よりなる層間絶縁膜の断面図である。

【図1】



【図2】

